

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 1 月 13 日 (13.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/003196 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 212/14, 220/18, G03F 7/039
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009875
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 5 日 (05.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-193649 2003 年 7 月 8 日 (08.07.2003) JP  
特願2003-193650 2003 年 7 月 8 日 (08.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区 中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新堀 博 (SHIN-BORI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区 中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒104-8453 東京都 中央区 八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN FOR POSITIVE RESIST COMPOSITION, AND POSITIVE RESIST COMPOSITION USING THE SAME, LAMINATE AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: ポジ型レジスト組成物用樹脂、およびこれを用いたポジ型レジスト組成物、積層体並びにレジストパターン形成方法

(57) Abstract: The use of a positive resist resin comprising a resin having a specific structure has been found to improve the resolution and provide a resist pattern having a good shape and further to make a resist layer less prone to tailing or forming a recess when the resist layer is formed on a magnetic film or on an oxidation-resistant layer made of a metal formed on the magnetic layer.

(57) 要約:

特定の構造を有する樹脂を含むポジ型レジスト樹脂を用いることにより、解像性が向上し、良好な形状のレジストパターンが得られる。加えて磁性膜、またはさらにその上に設けられる前記金属製の酸化防止膜の上にレジスト層を形成した際に、裾引き現象や食い込み現象が生じにくくなる。

WO 2005/003196 A1

## 明細書

ポジ型レジスト組成物用樹脂、およびこれを用いたポジ型レジスト組成物、積層  
体並びにレジストパターンの形成方法

5

## 技術分野

本発明は、ポジ型レジスト組成物用樹脂、およびこれを用いたポジ型レジスト  
組成物、積層体並びにレジストパターンの形成方法、並びに磁性膜の上に直接ま  
たは間接的に形成されるレジスト層を形成するためのポジ型レジスト組成物およ  
10 びこれを用いた積層体とレジストパターンの形成方法に関する。

## 背景技術

化学増幅型のポジ型レジスト組成物は、酸の作用によってアルカリ溶解性が増  
大する樹脂成分と、露光によって酸を発生する酸発生剤とを含むものであって、  
15 従来、種種のものが提案されている（下記特許文献1～2参照）。

かかる化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、年々要求される解像度  
が高くなっている。また、例えばレジストパターンの側壁の垂直性の高い、良好  
な形状のレジストパターンが求められている。

しかしながら、解像性と、良好な形状のレジストパターンについての要求が厳  
20 しくなるにつれて、従来の化学増幅型のポジ型レジスト組成物では充分に対応し  
きれないという問題がある。

また、従来、磁気ヘッド等の形成においては、基板の上に磁性膜を積層し、そ  
の上にレジスト層を設けてレジストパターンを形成する工程が行われる。

なお、磁性膜の上には、必要に応じてその磁性膜の酸化を防止するための金属  
25 製の酸化防止膜を積層し、その上にレジスト層を形成する場合もある。

前記磁性膜は、その主成分が、鉄、コバルト、ニッケルのうちの1種以上から  
なるもの等が用いられている。

また、前記酸化防止膜は、その主成分が、タンタル、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）のうちの1種以上からなるもの等が用いられている。

- しかしながら、従来のポジ型レジスト組成物においては、磁性膜、またはさらにその上に設けられる前記金属性の酸化防止膜の上にレジスト層を形成すると、レジストパターンの磁性膜または酸化防止膜との界面付近がテーパ状になる、いわゆる裾引き現象が生じたり、反対に、パターンの磁性膜または酸化防止膜との界面付近が細くなって、パターンの内側に食い込む、いわゆる食い込み現象が生じたりして、良好な形状のパターンが得られない場合があった。

(特許文献 1)

特開平 11-305442 号公報

(特許文献 2)

- 10 特開平 8-15864 号公報

(特許文献 3)

特開平 11-339223 号公報

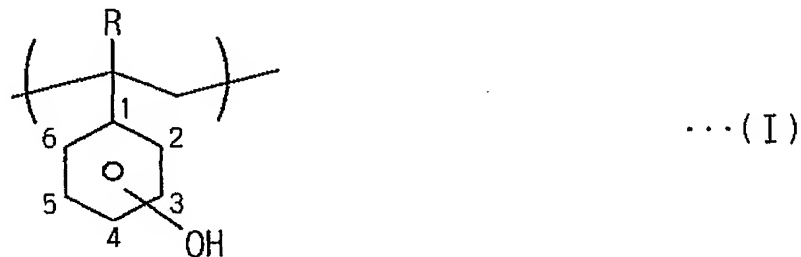
#### 発明の開示

- 15 本発明の第 1 の課題は、解像性を向上させることができ、良好な形状のレジストパターンが得られポジ型レジスト組成物を提供することである。

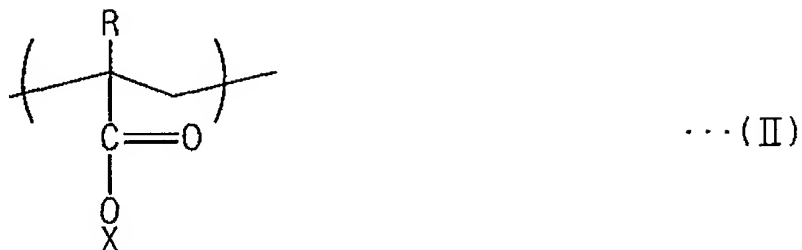
本発明の第 2 の課題は、磁性膜の上に直接、または間接的に設けられるレジスト層を形成するためのポジ型レジスト組成物であって、良好なパターン形状が得られるものを提供することである。

- 20 前記第 1 の課題を解決するために、本発明においては、以下の様な解決手段、即ち、ポジ型ホトレジスト組成物用樹脂、第 1 のポジ型ホトレジスト組成物、第 1 の積層体、及び第 1 のレジストパターン形成方法を提案する。

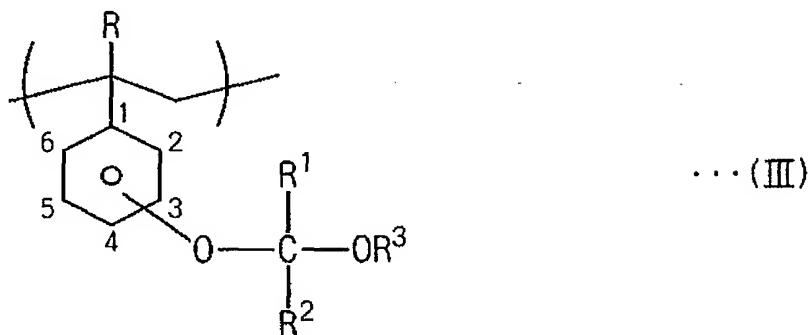
本発明の第 1 のポジ型レジスト組成物用樹脂は、下記一般式 (I)



(式中、Rは—Hまたは—CH<sub>3</sub>を示す。) で表される構成単位 (a 1) と、  
下記一般式 (I I)

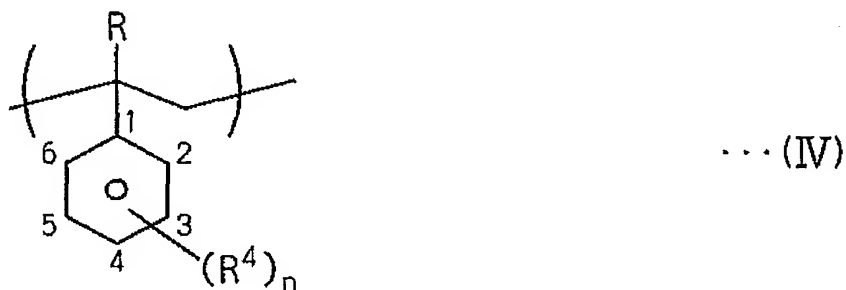


(式中、Rは—Hまたは—CH<sub>3</sub>を示し、Xは第3級炭素原子を有するアルキル  
5 基であって、その第3級炭素原子がエステル基 (—CO—O—) に結合している  
酸解離性溶解抑制基を示す。) で表される構成単位 (a 2) と、  
下記一般式 (I I I)



(式中、R、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に—Hまたは—CH<sub>3</sub>を示し、R<sup>2</sup>は—CH<sub>3</sub>また  
10 は—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を示し、R<sup>3</sup>は低級アルキル基を示す。) で表される構成単位 (a 3)  
と、

下記一般式 (I V)



(式中、Rは—Hまたは—CH<sub>3</sub>を示し、R<sup>4</sup>は低級アルキル基を示し、nは0または1～3の整数を示す。)で表される構成単位(a 4)と、を有する。

本発明の第1のポジ型レジスト組成物は、本発明のポジ型レジスト組成物用樹脂からなる樹脂成分(A)と、露光によって酸を発生する酸発生剤(B)とを含む。

- 5 本発明の第1の積層体は、基板の上に、本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設けてなる。

本発明の第1のレジストパターンの形成方法は、(1)基板の上に本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設ける工程、(2)そのレジスト層に選択的露光を行う工程、(3)その選択的露光を行ったレジスト層に対して、露光後加熱を行う工程、及び(4)その露光後加熱を行ったレジスト層に対して、アルカリ現像を行う工程、を有する。

10

前記第2の課題を解決するために、本発明においては、以下の様な解決手段、即ち、第2のポジ型ホトレジスト組成物、第2の積層体、及び第2のレジストパターン形成方法を提案する。

- 15 本発明の第2のポジ型レジスト組成物は、基板と、その基板の上に設けられた磁性膜の上、または、その磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜の上に、レジスト層を形成するための化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、

上記一般式(I)で表される構成単位(a 1)と、上記一般式(II)で表される構成単位(a 2)を有する、酸の作用によってアルカリ溶解性が増大する樹脂成分(A')と、

20

ジアゾメタン系の酸発生剤(B 1)と、

オニウム塩系の酸発生剤(B 2)とを含むものである。

- 本発明の積層体は、基板と、その基板の上に設けられた磁性膜、または、その磁性膜及びその上に設けられた金属製の酸化防止膜と、その上に設けられた前記本発明の第2のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層とを含むものである。
- 25

本発明の第2のレジストパターンの形成方法は、(1)基板と、その基板の上に設けられた磁性膜の上、または、その磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜の上に、本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設ける工程、(2)そのレジスト層に選択的露光を行う工程、(3)その選択的露光を行ったレジスト

層に対して、露光後加熱を行う工程、(4) その露光後加熱を行ったレジスト層に対して、アルカリ現像を行う工程、(5) そのアルカリ現像を行った後に、リンスを行う工程、とを有する。

5     なお、本明細書において「構成単位」とはポリマーを構成するモノマー単位を示す。

本発明によれば、ポジ型ホトレジスト組成物の解像性を向上させることができ、良好な形状のレジストパターンが得られる。

また、本発明によれば、磁性膜の上に直接、または間接的に設けられるレジスト層に、良好なパターン形状を有するレジストパターンを形成することができる。

10

#### 発明を実施するための最良の形態

##### [ポジ型レジスト組成物用樹脂]

本発明のポジ型レジスト組成物用樹脂は、前記構成単位 (a 1) ~ (a 4) を有するものである。

15     その樹脂は、酸の作用によってアルカリ溶解性が増大するものである。すなわち、露光によって酸発生剤から発生する酸の作用によって、構成単位 (a 2) と構成単位 (a 3) において解裂が生じ、これによって、はじめはアルカリ現像液に対して不溶性であった樹脂において、そのアルカリ溶解性が増大する。

その結果、この樹脂と酸発生剤とを用いてポジ型レジスト組成物を製造すると、  
20     化学増幅型のポジ型のレジストパターンを得ることができる。

##### 一構成単位 (a 1)

構成単位 (a 1) は、前記一般式 (I) で表される。

R は -H または -CH<sub>3</sub> であれば、特に限定されない。

25     -OH のベンゼン環への結合位置は特に限定されるものではないが、式中に記載の 4 の位置が好ましい。

構成単位 (a 1) は、前記ポジ型レジスト組成物用樹脂中に、40 ~ 80 モル%、好ましくは 50 ~ 75 モル% とされる。

40 モル% 以上とすることにより、アルカリ現像液に対する溶解性を向上させることができ、レジストパターンの形状の改善効果も得られ、80 モル% 以下とす

ることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

一構成単位 (a 2)

構成単位 (a 2) は、前記一般式 (I I) で表される。

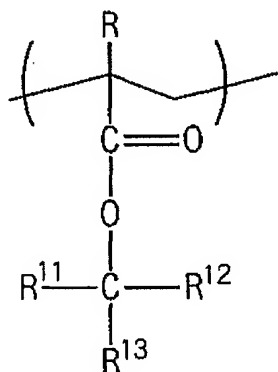
R は—H または—CH<sub>3</sub> であれば、特に限定されない。

- 5 X は第 3 級炭素原子を有するアルキル基であって、その第 3 級炭素原子がエステル基に結合している酸解離性溶解抑制基である。

前記酸解離性溶解抑制基は、露光によって酸発生剤から酸が発生すると、その酸の作用によって (a 2) から脱離し、構成単位 (a 2) を (メタ) アクリル酸単位に変化させ、その結果、(A) 成分のアルカリ現像液に対する溶解性を向上させる作用を有する。この明細書において、「(メタ) アクリル酸単位」はメタクリル酸単位およびアクリル酸単位の総称である。

この様な酸解離性溶解抑制基、すなわち X は、例えば化学増幅型のポジ型レジスト組成物において用いられているものから任意に使用することができる。

- 15 構成単位 (a 2) としては、例えば下記一般式 (V I I) に記載のもの等が挙げられる。



... (V I I)

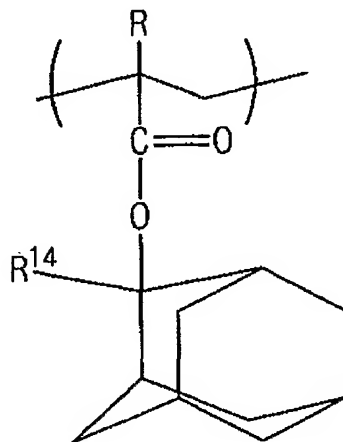
- 20 式中、R は上記と同じ意味であり、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup> は、それぞれ独立に低級アルキル基であり、直鎖、分岐鎖のいずれでもよく、好ましくは、炭素数は 1 ~ 5 である。または、これらのうちの二つが結合して、単環または多環の脂環式基（脂環式基の炭素数は好ましくは 5 ~ 12）を形成していてもよい。

脂環式基を有しない場合には、例えば R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup> がいずれもメチル基

であるものが好ましい。

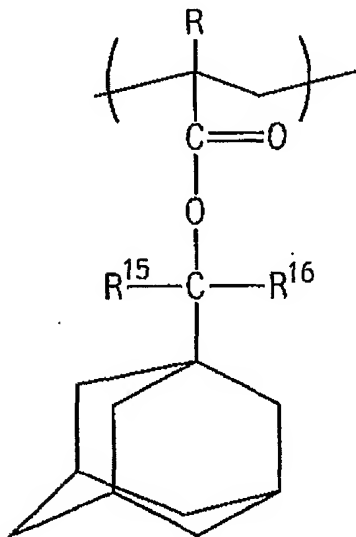
脂環式基を有する場合において、単環の脂環式基を有する場合は、例えばシクロヘキシル基を有するもの等が好ましい。

また、多環の脂環式基のうち、好ましいものとして例えば下記一般式 (V I I I)  
5 I)、及び (I X) で示されるものを挙げることができる。



... (V I I I)

[式中、Rは上記と同じ意味であり、R<sup>14</sup>は低級アルキル基であり、直鎖、分岐鎖のいずれでもよく、好ましくは、炭素数は1～5である。



... (I X)

[式中、Rは上記と同じ意味であり、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>は、それぞれ独立に低級アルキ

ル基であり、直鎖、分岐鎖のいずれでもよく、好ましくは、炭素数は1～5である。

構成単位 (a 2) は、ポジ型レジスト組成物用樹脂中に、5～30モル%、好ましくは10～20モル%とされる。

- 5 5モル%以上とすることにより、アルカリ溶解性の増大効果が得られるとともに、レジストパターンの形状改善効果が得られ、30モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができ、アルカリ現像液に対する溶解性のコントロールが容易となる。

一構成単位 (a 3)

- 10 構成単位 (a 3) は、前記一般式 (I I I) で表されるものである。

なお、R<sup>3</sup>の低級アルキル基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、炭素数は好ましくは1～5とされる。

ベンゼン環に結合している基の結合位置は特に限定されるものではないが式中に示した4の位置が好ましい。

- 15 ベンゼン環に結合する基としては、例えば1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-イソプロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-イソブトキシエトキシ基、1-(1, 1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシ基、1-メトキシ-1-メチルエトキシ基、1-エトキシ-1-メチルエトキシ基、1-n-プロポキシ-1-メチルエトキシ基、1-イソブトキシ-1-メチルエトキシ基、1-メトキシ-n-プロポキシ基、1-エトキシ-n-プロポキシ基などが挙げられる。
- 20

特に1-エトキシエトキシ基および1-メトキシ-n-プロポキシ基が好ましく、最も好ましいのは1-エトキシエトキシ基である。

- 構成単位 (a 3) は、(A) 成分中、10～50モル%、好ましくは20～40モル%とされる。
- 25

10モル%以上とすることによりアルカリ溶解性の増大効果が得られるとともに、良好なレジストパターンが得られ、50モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

一構成単位 (a 4)

構成単位 (a 4) は、前記一般式 (I V) で表されるものである。

なお、 $R^4$ の低級アルキル基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、炭素数は好ましくは1～5とされる。

nは0または1～3の整数を示すが、0であることが好ましい。

- 5 構成単位 (a 4) は、(A) 成分中、1～35モル%、好ましくは5～20モル%とされる。

1モル%以上とすることにより、形状の改善（特に後述する膜減りの改善）の効果が高くなり、35モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

- 10 前記ポジ型レジスト組成物用樹脂においては、前記構成単位 (a 1)、(a 2)、(a 3)、(a 4) を全て有する共重合体を用いてもよいし、これらの単位を1つ以上有する重合体どうしの混合物としてもよい。又はこれらを組み合わせてもよい。

- 15 また、前記ポジ型レジスト組成物における(A)成分は、前記構成単位 (a 1)、(a 2)、(a 3)、(a 4) 以外のものを任意に含むことができるが、これらの構成単位の割合が80モル%以上、好ましくは90モル%以上（100モル%が最も好ましい）であることが好ましい。

- 20 また、ポジ型レジスト組成物用樹脂は、一前記構成単位 (a 1) と、前記 (a 3) とからなる共重合体 (A 1) と、一構成単位 (a 1) と、前記 (a 2) と、前記 (a 4) とからなる共重合体 (A 2) とを混合した態様が簡便に効果が得られるため最も好ましい。また、耐熱性向上の点でも好ましい。

共重合体 (A 1) と共重合体 (A 2) との質量比は例えば1/9～9/1、好ましくは3/7～7/3とされる。

- 25 ポジ型レジスト組成物用樹脂のGPCによるポリスチレン換算の質量平均分子量（以下、質量平均分子量と略記する）は3000～30000、好ましくは5000～20000とされる。

なお、ポジ型レジスト組成物用樹脂は、前記構成単位の方法モノマーを公知の方法で重合することにより得ることができる。

[第1のポジ型レジスト組成物]

本発明の第1のポジ型レジスト組成物は、上記本発明のポジ型レジスト組成物用樹脂(A)と、露光によって酸を発生する酸発生剤(B)とを含むものである。

第1のポジ型レジスト組成物における(A)成分の濃度は例えば5～60質量%とされる。

- 5 (A)成分においては、前記ポジ型レジスト組成物用樹脂の1種または2種以上の態様を組み合わせて用いることができる。

(B)成分は特に限定せず、化学増幅型のポジ型レジスト組成物において使用されているものの中から1種または2種以上の組み合わせで任意に用いることができる。

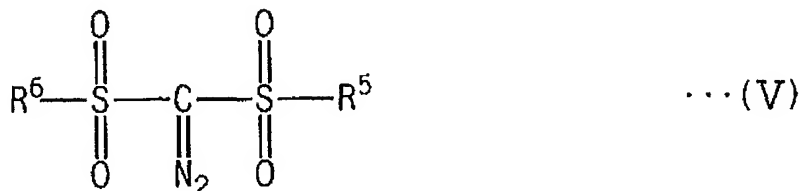
- 10 (B)成分の配合量は特に限定しないが、例えば(A)成分100質量部に対して0.2～40質量部の範囲とされる。

(B)成分として、ジアゾメタン系の酸発生剤(B1)と、オニウム塩系の酸発生剤(B2)を両方用いることが、解像性の向上、良好なレジストパターン形状を得るという点で好ましい。

- 15 —ジアゾメタン系の酸発生剤(B1)

- ジアゾメタン系の酸発生剤の具体例としては、例えばビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、  
20 ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

中でも、下記一般式(V)で表される



- 25 (式中R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立して炭素数3～7の鎖状、分岐状又は環状のアル

キル基である。)

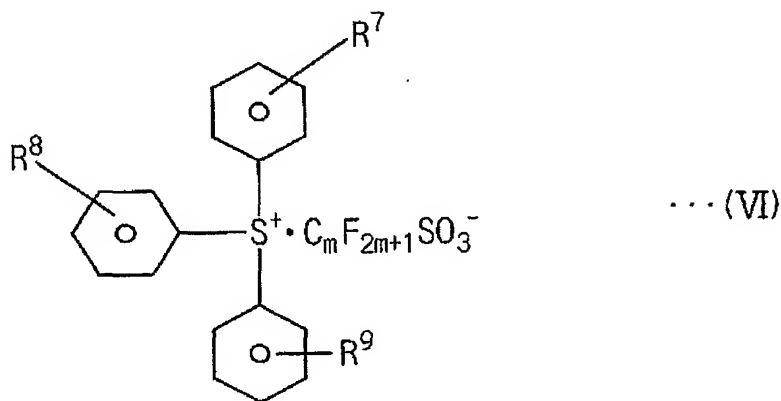
が好ましく、(1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタンがさらに好ましい。

ーオニウム塩系の酸発生剤 (B 2)

- 5      オニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル) ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート等
- 10      が挙げられる。

これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

中でも、下記一般式 (V I) で表される、



(R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシル基であり、mは1～10の整数である。)

が好ましく、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートがさらに好ましい。

(B 1)、(B 2) 成分は、それぞれ 1 種または 2 種以上組み合わせて用いることができる。

- 5        (B 1) 成分は (A) 成分 100 質量部に対して 0.1～20 質量部、好ましくは 1～10 質量部用いられる。0.1 質量部以上とすることにより特に後述するいわゆる裾引き現象の改善に効果があり、20 質量部以下とすることにより、(B 2) 成分とのバランスをとることができる。

- 10        (B 2) 成分は (A) 成分 100 質量部に対して 0.1～20 質量部、好ましくは 0.1～5 質量部用いられる。0.1 質量部以上とすることにより、特に後述するいわゆる食い込み現象の改善に効果があり、20 質量部以下とすることにより、(B 1) 成分とのバランスをとることができる。(B 1) 成分と (B 2) 成分を混合して用いる場合は、重量比で (B 1):(B 2)=1:1～10:1、好ましくは 1.5:1～5:1 の範囲で用いることができる。

- 15        ー有機溶剤 (C)

本発明の第 1 のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤 (C) に溶解させて製造することができる。

- 20        (C) 成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを 1 種又は 2 種以上適宜選択して用いることができる。(C) 成分の使用量は、(A) 成分や (B) 成分などの固形分を 3～30 質量%、好ましくは 5～20 質量%で含む量である。

- 25        (C) 成分としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその

誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げるができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

—含窒素有機化合物 (D)

ポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer) などを向上させるために、さらに任意の (D) 成分として含窒素有機化合物を配合させることができる。

この含窒素有機化合物は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらは、(A) 成分に対して、通常0.01～5.0質量%の範囲で用いられる。

また、前記 (D) 成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き経時安定性、感度調整等の向上の目的で、さらに任意の (E) 成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。なお、(D) 成分と (E) 成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキシ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E) 成分は、(A) 成分 100 質量部当り 0.01 ~ 5.0 質量部の割合で用いられる。

#### 10      — その他の任意成分

本発明の第 1 のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

#### 15      [第 1 の積層体]

本発明の第 1 の積層体は、基板の上に、本発明の第 1 のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設けたものである。

#### [第 1 のレジストパターンの形成方法]

本発明の第 1 のレジストパターンの形成方法は、(1) 基板の上に、本発明の第 1 のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設ける工程、(2) そのレジスト層に選択的露光を行う工程、(3) その選択的露光を行ったレジスト層に対して、露光後加熱を行う工程、及び(4) その露光後加熱を行ったレジスト層に対して、アルカリ現像を行う工程、を有するものである。

#### [第 2 のポジ型レジスト組成物]

#### 25      — (A') 成分

(A') 成分は、酸の作用によってアルカリ溶解性が増大する樹脂成分 (A') である。すなわち、露光によって (B 1) 成分、(B 2) 成分から発生する酸の作用によって、構成単位 (a 2) と任意の構成単位 (a 3) において解裂が生じ、これによって、はじめはアルカリ現像液に対して不溶性であった (A') 成分にお

いて、そのアルカリ溶解性が増大する。その結果、ポジ型のレジストパターンを得ることができる。

一構成単位 (a 1)

一構成単位 (a 2)

- 5 構成単位 (a 1) 及び (a 2) は、上記「ポジ型ホトレジスト組成物用樹脂」について説明したことがそのまま当てはまる。

(A') 成分においては、前記構成単位 (a 1)、(a 2) を両方有する共重合体を用いてもよいし、これらの単位を1つずつ有する重合体の混合物を用いてもよい。またはこれらの組み合わせでもよい。

- 10 後述する任意に用いられる前記構成単位 (a 3)、(a 4) についても、同様である。

一構成単位 (a 3)

一構成単位 (a 4)

- 15 構成単位 (a 3) 及び (a 4) については、(A') 成分の任意成分であるというものを除いて、上記「ポジ型ホトレジスト組成物用樹脂」について説明したことがそのまま当てはまる。構成単位 (a 4) の (A') 成分中の存在量は、0～35モル%、好ましくは1～35モル%、更に好ましくは5～20モル%である。

- 20 (A') 成分は、前記構成単位 (a 1)、(a 2) 以外のものを任意に含むことができるが、構成単位 (a 1)、(a 2) 以外の構成単位が構成単位 (a 3)、構成単位 (a 4) からなると好ましい。

(A') 成分において、一前記構成単位 (a 1) と、前記 (a 3) とからなる共重合体 (A 1) と、一構成単位 (a 1) と、前記 (a 2) と、前記 (a 4) とからなる共重合体 (A 2) とを混合した態様が簡便に効果が得られるため最も好ましい。また、耐熱性向上の点でも好ましい。

- 25 共重合体 (A 1) と共重合体 (A 2) との質量比は例えば1/9～9/1、好ましくは3/7～7/3とされる。

(A') 成分のGPCによるポリスチレン換算の質量平均分子量（以下、質量平均分子量と略記する）は3000～30000、好ましくは5000～20000とされる。

なお、(A') 成分は、前記構成単位の方法モノマーを公知の方法で重合することにより得ることができる。

ポジ型レジスト組成物における(A') 成分の濃度は例えば5～60質量%とされる。

- 5      なお、(A') 成分は1種または2種以上の態様を組み合わせて用いることができる。

—ジアゾメタン系の酸発生剤 (B 1)

—オニウム塩系の酸発生剤 (B 2)

- 10      ジアゾメタン系の酸発生剤 (B 1) 及びオニウム塩系の酸発生剤 (B 2) については、上記第1のポジ型ホトレジスト組成物に関して述べたことがそのまま当てはまる。但し、上記説明中、「第1のポジ型ホトレジスト組成物」は、「第2のポジ型ホトレジスト組成物」と読み替えることは勿論である。

—有機溶剤 (C)

—含窒素有機化合物 (D)

- 15      — (E) 成分

—その他の成分

有機溶剤 (C)、含窒素有機化合物 (D)、(E) 成分、及びその他の成分については、上記第1のポジ型ホトレジスト組成物に関して述べたことがそのまま当てはまる。

- 20      [第2の積層体]

本発明の第2の積層体は、基板と、その基板の上に設けられた磁性膜、または、その磁性膜及びその上に設けられた金属製の酸化防止膜と、その上に設けられた前記本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層とを含む。

[第2のレジストパターンの形成方法]

- 25      本発明の第2のレジストパターンの形成方法は、(1) 基板と、その基板の上に設けられた磁性膜との上、または、その磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜との上に、本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設ける工程、(2) そのレジスト層に選択的露光を行う工程、(3) その選択的露光を行ったレジスト層に対して、露光後加熱 (PEB) を行う工程、(4) その露光後加熱を行

ったレジスト層に対して、アルカリ現像を行う工程、とを有するものである。

本発明の第1及び第2のレジストパターン形成方法について、更に説明する。

基板は例えばシリコン基板等が用いられる。

- 5      また、レジスト層の厚さは特に限定しないが、用途に応じて例えば0.1～10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.8～8  $\mu\text{m}$ の範囲で選択される。

- また、露光波長は特に限定しないが、例えば光源としては、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、電子線等が用いられ、KrFエキシマレーザ、電子線が好ましい。尚、電子線の場合はマスクを介しての露光でも、描画でもど  
10      ちらでも良い。

本発明の第1及び第2のポジ型ホトレジスト組成物を用いることによって良好な解像性が実現できる。

- また、良好な形状のレジストパターンが得られる。例えばレジストパターンの側壁の垂直性の高い、例えば良好な矩形の形状のレジストパターンが得られる。  
15      すなわち、例えば、レジストパターンの下方がテーパ状になる、いわゆる裾引き現象が生じたり、反対にパターンの内側に食い込む、いわゆる食い込み現象が生じたりすることを抑制できる。また、アルカリ現像は通常アルカリ水溶液を用いて行われるが、アルカリ現像中にパターンの上方が細くなったり、削れたりする、いわゆる膜減り現象も抑制できる。また、この良好なレジストパターンの形  
20      状が得られるという効果によって、パターン倒れが生じにくくなるので、これによってもさらに高解像性が実現できる。

- なお、上述した本発明の積層体とレジストパターンの形成方法において、レジスト層は、基板と、その基板の上に設けられた磁性膜の上、または、その磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜の上に、設けることもできる。例えばこの  
25      様な方法は、磁気ヘッド等の形成において用いられる。

なお、金属製の酸化防止膜は磁性膜の酸化を防止するものである。

この様な用途においては、レジストパターンにおいて、裾引き現象が生じたり、反対に食い込み現象が生じやすいという問題がある。しかし、本発明の第1及び第2のポジ型ホトレジスト組成物は、裾引き現象と食い込み現象が減少しやすい

ので、かかる用途においても良好なレジストパターン形状及び解像性が得られやすい。

また、かかる磁性膜の上にレジスト層を設ける用途においては、特にレジスト層が薄膜（例えば厚さ1000nm以下）の場合、露光時に光が基板で反射されて生じる定在波の発生によって、レジストパターンの側壁に凹凸が形成される場合がある。しかしながら、本発明の第1及び第2のポジ型ホトレジスト組成物は、その定在波の影響を受けづらく、パターンの側壁の凹凸が形成されにくく、ラインエッジラフネス（側壁の凹凸）の小さい良好な形状のレジストパターンが得られる。すなわち、この点からも良好な形状のレジストパターンが得られる。

例えば、前記磁性膜の主成分が、鉄、コバルト、ニッケルのうちの1種以上からなるものの場合に良好な効果を得ることができる。

また、前記磁性膜の上に設けられる金属製の酸化防止膜の主成分が、タンタル、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）のうちの1種以上からなる場合にも良好な効果を得ることができる。

なお、上記主成分とは、例えば50質量%以上、好ましくは80質量%以上をしめる成分を指すものとする。

前記磁性膜、前記酸化膜の主成分以外の成分については、磁性膜またはその上に設けられる金属製の酸化防止膜について公知の材料から適宜選択可能である。

なお、基板の上に磁性膜を形成する場合は、基板に直接接触する層として磁性膜が形成されていることが好ましく、金属製の酸化防止膜を形成する場合は、磁性膜の上に直接金属製の酸化防止膜が形成されていることが好ましい。

磁性膜、酸化防止膜の厚さは特に限定されず、通常のもと同様のものが使用できる。

## 25 実施例

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

### （実施例1）

下記（A）～（E）成分からなる材料を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を製造した。

一下記構成からなる (A) 成分

下記構成単位 (a 1)、(a 3) からなる共重合体 (A 1) (質量平均分子量 8 0 0 0) 5 0 質量部と、下記構成単位 (a 1)、(a 2)、(a 4) からなる共重合体 (A 2) (質量平均分子量 1 0 0 0 0) 5 0 質量部との混合樹脂 1 0 0 質量部

5 共重合体 (A 1) :

構成単位 (a 1) として前記一般式 (I) において、R が  $-H$  で  $-OH$  の結合位置が 4 のもの 6 5 モル%、

構成単位 (a 3) として、前記一般式 (I I I) において、R が  $-H$  で、ベンゼン環に結合している基が 1-エトキシエトキシ基であり、その結合位置が 4 の  
10 もの 3 5 モル%

共重合体 (A 2) :

構成単位 (a 1) として、前記一般式 (I) において、R が  $-H$  で  $-OH$  の結合位置が 4 のもの 6 5 モル%、

構成単位 (a 2) として、前記一般式 (V I I) において、R が  $-H$  で、 $R^{11}$   
15  $\sim R^{13}$  がいずれもメチル基であるもの 2 5 モル%

構成単位 (a 4) として、前記一般式 (I V) において、R が  $-H$  で、 $n = 0$  のもの 1 0 モル%

— (B 1) 成分として、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン

4. 0 質量部

20 — (B 2) 成分として、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

0. 5 質量部

— (E) 成分としてサリチル酸 0. 3 質量部

— (D) 成分としてトリエタノールアミン 0. 3 質量部

— (C) 成分として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

25 5 0 0 質量部

シリコン基板上に、前記ポジ型レジスト組成物を塗布し、1 0 0 °C、9 0 秒加熱し、厚さ 8 0 0 nm のレジスト層を形成した。

ついで、露光装置 F P A - 3 0 0 0 E X 3 (製品名、キャノン製 NA = 0. 5 5  $\sigma = 0. 3 3$ ) (露光波長 2 4 8 nm) を用いて選択的露光を行った。

ついで、100℃、90秒で加熱（PEB）処理した。

ついで、2.38質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて60秒現像したところ、幅120nmの孤立パターンが得られた。側長SEM（日立製作所製S4500）を用いて、断面形状を観察したところ側壁の凹凸もなく、良好な矩形形状であった。

また、シリコン基板上に主成分がタンタルである酸化防止膜を設けて、同様にレジスト層を形成し、評価したところ、同様の良好な評価が得られた。

#### （比較例1）

10 実施例1において、共重合体（A2）に変えて、下記の構成単位からなる共重合体を用いた以外は実施例1と同様にして評価した。

共重合体（A2）：構成単位（a1）として、前記一般式（I）において、Rが—Hで、—OHの結合位置が4のもの65モル%、

構成単位（a2）として、前記一般式（VII）において、Rが—Hで、R<sup>11</sup>～R<sup>13</sup>がいずれもメチル基であるもの35モル%

15 その結果パターンの上方が細くなり、良好な形状のものは得られなかった。

#### （比較例2）

実施例1において、共重合体（A2）を用いず、共重合体（A1）100質量部とした以外は実施例1と同様な方法で評価を行った。

20 その結果、レジストパターンに食い込みが生じ、パターン倒れが見受けられ、解像性が悪かった。

#### （比較例3）

25 実施例1において、共重合体（A1）を用いず、共重合体（A2）100質量部とした以外は実施例1と同様な方法で評価した。

その結果、レジストパターンは裾引き形状となり、良好なレジストパターンは得られなかった。

このように、本発明に係る実施例では、良好なレジストパターン形状が得られ、

解像性も良好であることが確認できた。

(実施例2)

下記(A')～(E)成分からなる材料を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を製造した。

－(A')成分

下記構成単位(a1)、(a2)及び(a4)からなる共重合体(A2)(質量平均分子量10000)100質量部

構成単位(a1)として、前記一般式(I)において、Rが-Hで、-OHの結合位置が4のもの65モル%、

構成単位(a2)として、前記一般式(VII)において、Rが-Hで、 $R^{11}$ ～ $R^{13}$ がいずれもメチル基であるもの25モル%

構成単位(a4)として、前記一般式(IV)において、Rが-Hで、 $n=0$ のもの10モル%

－(B1)成分としてビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン  
10.0質量部

－(B2)成分としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート  
0.5質量部

－(E)成分としてサリチル酸 0.3質量部

－(D)成分としてトリエタノールアミン 0.3質量部

－(C)成分として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
500質量部

シリコン基板上に、鉄とニッケルからなるスパッタ膜(磁性膜)を形成し、その上にTaからなるスパッタ膜(酸化防止膜)を形成した。

その上に、前記ポジ型レジスト組成物を塗布し、100℃、90秒加熱し、厚さ800nmのレジスト層を形成した。

ついで、KrF露光装置FPA-3000EX3(製品名、キャノン製)(露光波長248nm)を用いて選択的露光を行った。

ついで、100℃、90秒で加熱（PEB）処理した。

ついで、2.38質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて60秒現像した。

得られた幅120nmの孤立パターンは、裾引き現象、食い込み現象が生じて  
5 いなかった。また、側壁の凹凸もなく、良好な矩形形状であった。

### （実施例3）

下記材料を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を製造し、実施例2と同様の評価を行ったところ、実施例2と同様の結果が得られた。

10 ー下記構成からなる（A'）成分

実施例2で用いた共重合体（A2）（質量平均分子量10000）50質量部と、  
下記構成単位（a1）、（a3）からなる共重合体（A1）（質量平均分子量8000）50質量部との混合樹脂100質量部

前記構成単位（a1）として前記一般式（I）において、Rが-Hで-OHの結合位置が4のもの65モル%、  
15

構成単位（a3）として、前記一般式（III）において、Rが-Hで、ベンゼン環に結合している基が1-エトキシエトキシ基であり、その結合位置が4のもの35モル%。

ー（B1）成分として、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン

20 4.0質量部

ー（B2）成分として、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート  
0.5質量部

ー（E）成分としてサリチル酸 0.3質量部

ー（D）成分としてトリエタノールアミン 0.3質量部

25 ー（C）成分として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
500質量部

得られた幅120nmの孤立パターンは、裾引き現象、食い込み現象が生じて  
いなかった。また、側壁の凹凸もなく、良好な矩形形状であった。

(比較例 4)

(B 1) 成分を添加しない以外は実施例 2 と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造し、同様に評価した。その結果、裾引き現象が生じ、形状が悪化した。

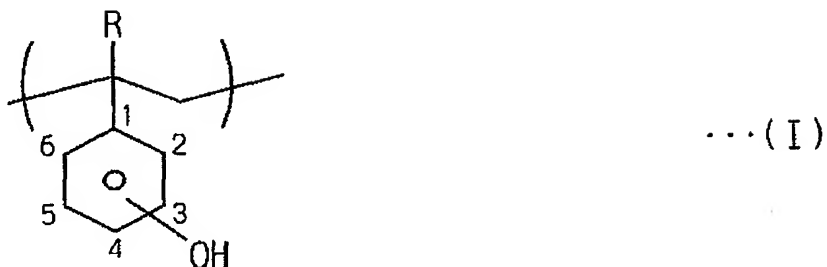
5 (比較例 5)

(A 2)、(B 2) 成分を添加しない以外は実施例 3 と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造し、同様の評価した。その結果、食い込みが生じ、形状が悪化し、パターン倒れが見受けられた。

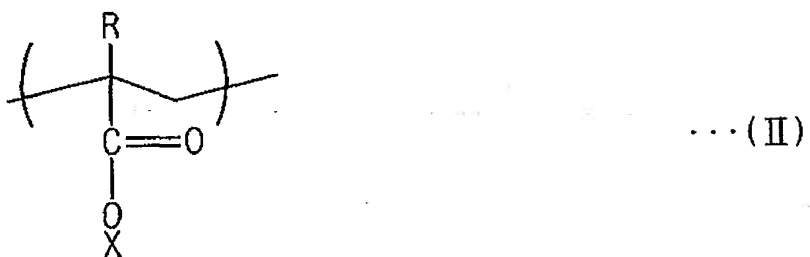
この様に、本発明に係る実施例においては、良好なレジストパターン形状が得  
10 られることが確認できた。

## 請求の範囲

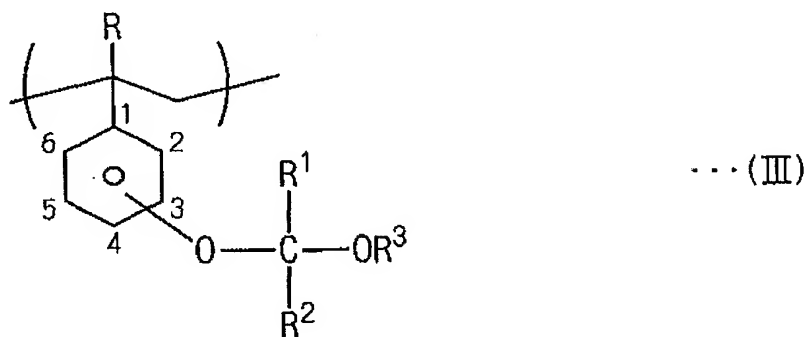
## 1. 下記一般式 (I)



- 5 (式中、R は—H または—CH<sub>3</sub> を示す。) で表される構成単位 (a 1) と、  
下記一般式 (I I)

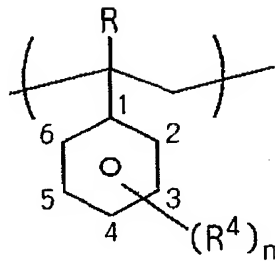


- (式中、R は—H または—CH<sub>3</sub> を示し、X は第 3 級炭素原子を有するアルキル基であって、その第 3 級炭素原子がエステル基に結合している酸解離性溶解抑制  
10 基を示す。) で表される構成単位 (a 2) と、  
下記一般式 (I I I)



- (式中、R、R<sup>1</sup> はそれぞれ独立に—H または—CH<sub>3</sub> を示し、R<sup>2</sup> は—CH<sub>3</sub> また  
は—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> を示し、R<sup>3</sup> は低級アルキル基を示す。) で表される構成単位 (a 3)  
15 と、

下記一般式 (I V)

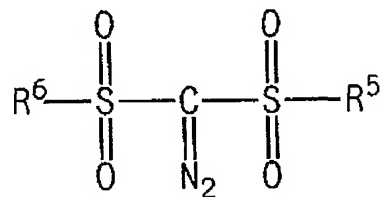


... (IV)

- (式中、Rは-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示し、R<sup>4</sup>は低級アルキル基を示し、nは0または1～3の整数を示す。) で表される構成単位 (a 4) と、を有するポジ型レジスト組成物用樹脂。

2. 請求項1に記載のポジ型レジスト組成物用樹脂からなる樹脂成分(A)と、露光によって酸を発生する酸発生剤(B)とを含むポジ型レジスト組成物。
- 10 3. 前記(B)成分が、ジアゾメタン系の酸発生剤(B 1)と、オニウム塩系の酸発生剤(B 2)とを含む請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

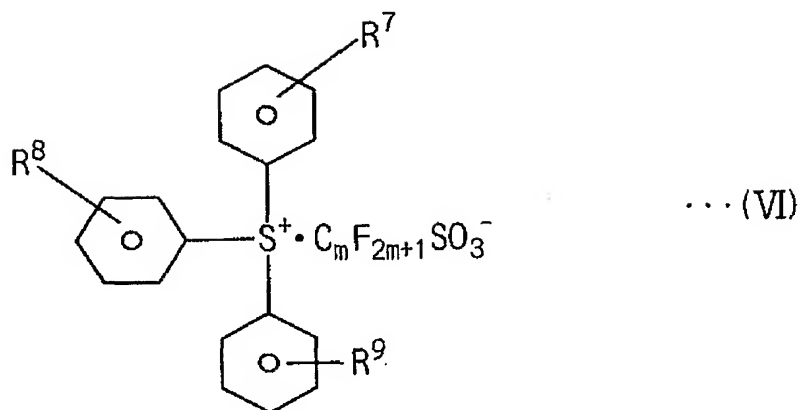
4. 前記(B 1)成分が、下記一般式(V)



... (V)

- 15 (式中R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立して炭素数3～7の鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。) で表される化合物を含む請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。
5. 前記(B 2)成分が、下記一般式(V I)

26



( $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシル基であり、 $m$ は1～10の整数である。)で表される化合物を含む請求項4に記載のポジ型レジスト組成物。

5

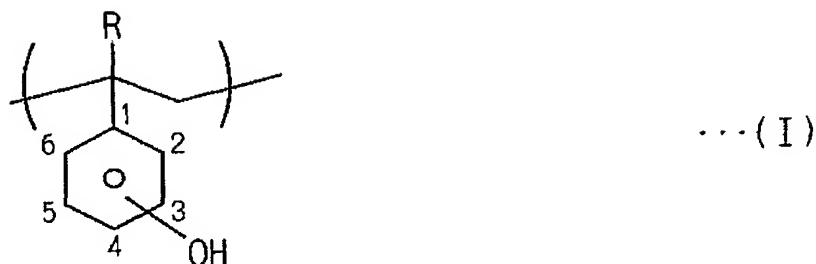
6. さらに含窒素有機化合物(D)を含む請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

7. 基板の上に、請求項2に記載のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設けた積層体。

8. (1) 基板の上に、請求項2に記載のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設ける工程、(2) そのレジスト層に選択的露光を行う工程、(3) その選択的露光を行ったレジスト層に対して、露光後加熱を行う工程、及び(4) その露光後加熱を行ったレジスト層に対して、アルカリ現像を行う工程、を有するレジストパターンの形成方法。

9. 基板と、その基板の上に設けられた磁性膜との上、または、その磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜との上に、レジスト層を形成するための化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、

下記一般式(I)



(式中、Rは-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示す。) で表される構成単位 (a 1) と、  
下記一般式 (I I)

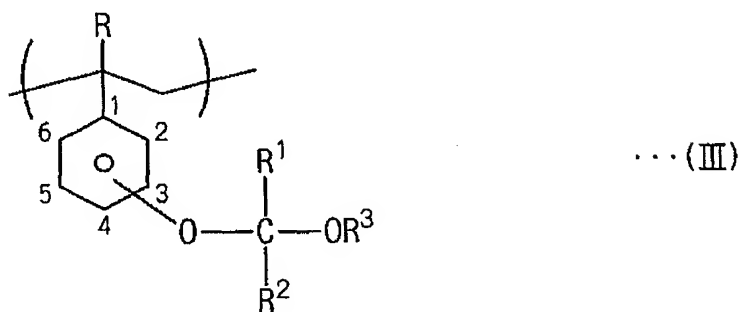


- 5 (式中、Rは-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示し、Xは第3級炭素原子を有するアルキル基であって、その第3級炭素原子がエステル基に結合している酸解離性溶解抑制基を示す。) で表される構成単位 (a 2) を有する、酸の作用によってアルカリ溶解性が増大する樹脂成分 (A') と、

ジアゾメタン系の酸発生剤 (B 1) と、

- 10 オニウム塩系の酸発生剤 (B 2) とを含むポジ型レジスト組成物。

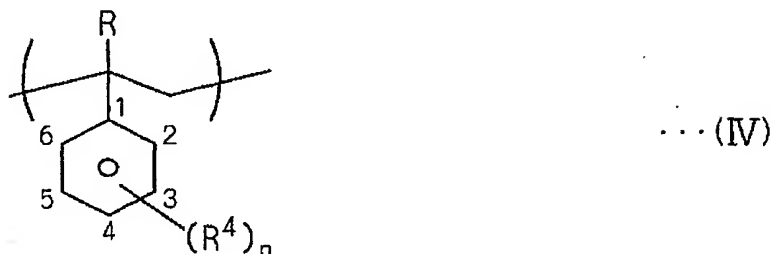
10. 前記 (A') 成分が、下記一般式 (I I I)



- (式中、R、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示し、R<sup>2</sup>は-CH<sub>3</sub>または-  
15 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を示し、R<sup>3</sup>は低級アルキル基を示す。) で表される構成単位 (a 3) を

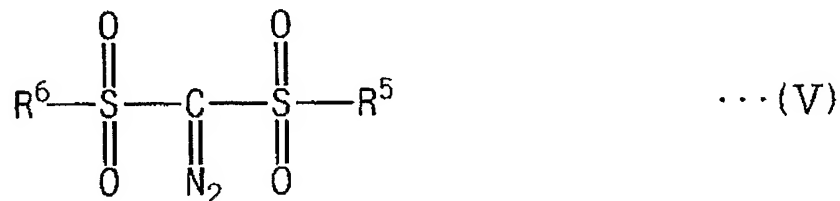
有する請求項 9 に記載のポジ型レジスト組成物。

1 1. 前記 (A') 成分が、下記一般式 (I V)



5 (式中、R は-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示し、R<sup>4</sup>は低級アルキル基を示し、n は0または1～3の整数を示す。) で表される構成単位 (a 4) を有する請求項 9 に記載のポジ型レジスト組成物。

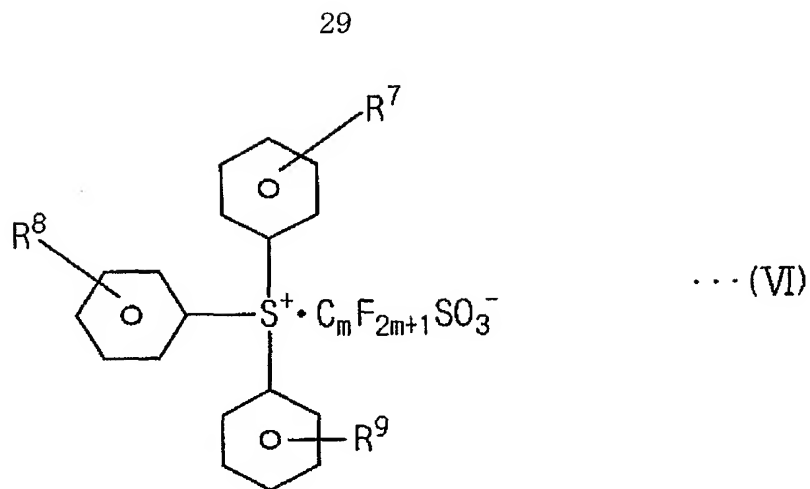
1 2. 前記 (B 1) 成分が、下記一般式 (V)



10

(式中R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立して炭素数3～7の鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。) で表される化合物を含む請求項 9 に記載のポジ型レジスト組成物。

1 3. 前記 (B 2) 成分が、下記一般式 (V I)



( $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシル基であり、 $m$ は1～10の整数である。)で表される化合物を含む請求項9に記載のポジ型レジスト組成物。

5

14. さらに含窒素有機化合物(D)を含む請求項9に記載のポジ型レジスト組成物。

15 15. 前記磁性膜の主成分が、鉄、コバルト、ニッケルのうちの1種以上からなる請求項9に記載のポジ型レジスト組成物。

16. 前記酸化防止膜の主成分が、タンタル、酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )のうちの1種以上からなる請求項9に記載のポジ型レジスト組成物。

15 17. 基板と、その基板の上に設けられた磁性膜、または、その磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜と、その上に設けられた請求項9に記載のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層とを含む積層体。

20 18. 前記磁性膜の主成分が、鉄、コバルト、ニッケルのうちの1種以上からなる請求項17に記載の積層体。

19. 前記酸化防止膜の主成分が、タンタル、酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )

のうちの1種以上からなる請求項17に記載の積層体。

20. (1) 基板と、その基板の上に設けられた磁性膜との上、または、その磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜との上に、請求項9～16のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設ける工程、(2) そのレジスト層に選択的露光を行う工程、(3) その選択的露光を行ったレジスト層に対して、露光後加熱を行う工程、及び(4) その露光後加熱を行ったレジスト層に対して、アルカリ現像を行う工程、を有するレジストパターンの形成方法。

10 21. 前記磁性膜として、その主成分が、鉄、コバルト、ニッケルのうちの1種以上からなるものを用いる請求項20に記載のレジストパターンの形成方法。

22. 前記酸化防止膜として、その主成分が、タンタル、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) のうちの1種以上からなるものを用いる請求項20に記載のレジストパターン  
15 ターンの形成方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009875

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F212/14, 220/18, G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F212/14, 220/18, G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-234910 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claims; Par. Nos. [0048] to [0058], [0063] to [0066], [0078] to [0079] & US 2002/0111459 A1	1-8 9-22
X Y	JP 2001-081137 A (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims; Par. Nos. [0041], [0042], [0123] to [0128], [0135], [0145], [0146] (Family: none)	1-8 9-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 September, 2004 (17.09.04)

Date of mailing of the international search report  
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009875

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-142214 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Claims; Par. Nos. [0084] to [0139], [0146], [0147] (Family: none)	1-8 9-22
Y	JP 2003-110166 A (Canon Inc.), 11 April, 2003 (11.04.03), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	9-22
Y	JP 2003-124539 A (Canon Inc.), 25 April, 2003 (25.04.03), Examples (Family: none)	9-22
Y	JP 2003-031867 A (Hitachi, Ltd.), 31 January, 2003 (31.01.03), Examples & US 2003/0016475 A1	9-22
Y	JP 2002-100013 A (Sony Corp.), 05 April, 2002 (05.04.02), Claims; Par. No. [0025] (Family: none)	9-22

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/009875

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Inventions according to claims 1 to 8 relate to a resin for a positive resist composition, which comprises four constituting units represented by the general formulae (I) to (IV).

Inventions according to claims 9 to 22 relate to a resin for a positive resist composition which comprises two constituting units represented by the general formulae (I) and (II). The matter common to the inventions according to claims 1 to 22 is to relate to a resin for a positive resist composition, which comprises the constituting units represented by the general formulae (I) and (II).

(continued to extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/009875

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The search of the prior art has revealed that said resin is described in documents cited in the present report (JP 2002-234910 A, JP 2001-081137 A and JP 2001-142214 A) and thus is not novel. Accordingly, the above common matter is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence.

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～8に係る発明は、請求の範囲1記載の一般式(I)～(IV)で表される4種類の構成単位を有するポジ型レジスト組成物用樹脂に関するものである。

請求の範囲9～22に係る発明は、一般式(I)及び(II)で表される2種類の構成単位を有するポジ型レジスト組成物用樹脂に関するものである。請求の範囲1～22に係る発明に共通の事項は、請求の範囲1に係る発明の一般式(I)及び(II)で表される構成単位を含むポジ型レジスト組成物用樹脂に関する点である。

しかしながら、先行技術調査の結果、当該樹脂は当報告において引用された文献(JP 2002-234910 A、JP 2001-081137 A 及び JP 2001-142214 A)に記載されており、新規なものではないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別の技術的特徴ではない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 212/14、220/18、G03F 7/039

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 212/14、220/18、G03F 7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-234910 A (信越化学工業株式会社) 2002.08.23, 【特許請求の範囲】、【0048】～【0058】、【0063】～【0066】、【0078】～【0079】	1-8
Y	& US 2002/0111459 A1	9-22
X	JP 2001-081137 A (和光純薬株式会社) 2001.03.27, 【特許請求の範囲】、【0041】、【0042】、【0123】～【0128】、【0135】、【0145】、【0146】 (ファミリーなし)	1-8
Y		9-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.09.2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

3 2 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-142214 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 05. 25, 【特許請求の範囲】、【0084】～【0	1-8
Y	139】、【0146】、【0147】 (ファミリーなし)	9-22
Y	JP 2003-110166 A (キャノン株式会社) 200 3. 04. 11, 【特許請求の範囲】、【0021】 (ファミリー なし)	9-22
Y	JP 2003-124539 A (キャノン株式会社) 200 3. 04. 25, 【実施例】 (ファミリーなし)	9-22
Y	JP 2003-031867 A (株式会社日立製作所) 200 3. 01. 31, 【実施例】 & US 2003/001647 5 A1	9-22
Y	JP 2002-100013 A (ソニー株式会社) 2002. 04. 05, 【特許請求の範囲】、【0025】 (ファミリーな し)	9-22

## 第IV欄 要約 (第1ページの5の続き)

特定の構造を有する樹脂を含むポジ型レジスト樹脂を用いることにより、解像性が向上し、良好な形状のレジストパターンが得られる。加えて磁性膜、またはさらにその上に設けられる前記金属製の酸化防止膜の上にレジスト層を形成した際に、裾引き現象や食い込み現象が生じにくくなる。